




Method for producing low-dielectric constant material and chemical vapour phase deposition (CVD)**Publication number:** CN1507015**Publication date:** 2004-06-23**Inventor:** ONEL M L (US); RUCAS A S (US); BITENA M D (US)**Applicant:** AIR PROD & CHEM (US)**Classification:****- international:** *C08G83/00; C23C16/40; H01L21/312; H01L21/316; C08G83/00; C23C16/40; H01L21/02; (IPC1-7): H01L21/31; H01L21/312***- European:** C23C16/40B; H01L21/312B2; H01L21/312F; H01L21/316B6; H01L21/316B8**Application number:** CN200310120274 20031212**Priority number(s):** US20020317807 20021212**Also published as:** EP1428906 (A1)
 KR20040051537 (A)
 JP2004190033 (A)**Report a data error here**

Abstract not available for CN1507015

Abstract of corresponding document: **EP1428906**

Organofluorosilicate glass films contain both organic species and inorganic fluorines, exclusive of significant amounts of fluorocarbon species. Preferred films are represented by the formula $\text{Si}_v\text{O}_w\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$, where $v+w+x+y+z = 100\%$, v is from 10 to 35 atomic%, w is from 10 to 65 atomic%, y is from 10 to 50 atomic%, x is from 1 to 30 atomic%, z is from 0.1 to 15 atomic%, and x/z is optionally greater than 0.25, wherein substantially none of the fluorine is bonded to the carbon.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 21/31

H01L 21/312



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310120274.6

[43] 公开日 2004 年 6 月 23 日

[11] 公开号 CN 1507015A

[22] 申请日 2003.12.12

[21] 申请号 200310120274.6

[30] 优先权

[32] 2002.12.12 [33] US [31] 10/317807

[71] 申请人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 M·L·奥内尔 A·S·鲁卡斯

M·D·比特纳 J·L·文森特

R·N·弗蒂斯 B·K·彼得森

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周慧敏 段晓玲

权利要求书 3 页 说明书 21 页 附图 10 页

[54] 发明名称 低介电常数材料以及化学气相沉积
(CVD) 制备方法

[57] 摘要

有机氟化硅玻璃膜既含有有机物质, 也含有无机氟, 而没有大量的碳氟化合物。 较佳膜用公式 $\text{Si}_v\text{O}_w\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 来表示, 其中, $v + w + x + y + z = 100\%$, v 从 10 到 35 原子%, w 从 10 到 65 原子%, y 从 10 到 50 原子%, x 从 1 到 30 原子%, z 从 0.1 到 15 原子%, x/z 为大于 0.25 的任意值, 该膜中基本上没有氟碳键合。 一个具体实施例, 其提供一个化学气相沉积 (CVD) 方法, 该方法包括: 提供一个带有基板的真空腔体; 将气相反应物注入真空腔体, 该反应物包括一种提供氟的气体, 一种提供氧的气体, 和至少一种前驱气体, 其可以是有机硅烷和有机硅氧烷; 提供能量来诱发气体反应物反应, 并在基板上成膜。

ISSN 1000-8274

1. 一种用公式 $\text{Si}_v\text{O}_w\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 来表示的膜, 其中, $v+w+x+y+z=100\%$, v 从 10 到 35 原子%, w 从 10 到 65 原子%, y 从 10 到 50 原子%, x 从 2 到 30 原子%, z 从 0.1 到 15 原子%, 而且其中基本上没有氟碳键。
2. 根据权利要求 1 所述的膜, 其中大部分的氢和碳键合。
3. 根据权利要求 1 所述的膜, 其具有低于 3.5 的介电常数。
4. 根据权利要求 1 所述的膜, 其具有低于 3.0 的介电常数。
5. 根据权利要求 1 所述的膜, 其具有比相应的参比 OSG 膜更好的机械性能。
6. 根据权利要求 1 所述的膜, 其具有低于 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的体积密度。
7. 根据权利要求 1 所述的膜, 其具有低于 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的体积密度。
8. 根据权利要求 1 所述的膜, 其具有低于 5nm 当量球径的孔尺度, 该尺度用小角度中子散射仪或者正电子湮灭寿命光谱仪测定。
9. 根据权利要求 1 所述的膜, 其具有低于 2.5nm 当量球径的孔尺度, 该尺度用小角度中子散射仪或者正电子湮灭寿命光谱仪测定。
10. 根据权利要求 1 所述的膜, 其在一半导体基板上沉积析出。
11. 根据权利要求 1 所述的膜, 其是集成电路中由以下层所组成之群中的至少一种: 该群由绝缘层、层间介电层、金属层间介电层、覆盖层、化学—机械平板层或者蚀刻终止层、阻绝层或者粘合层组成。
12. 根据权利要求 1 所述的膜, 其在 N_2 中 425°C 等温条件下, 平均质量损失低于 $1.0\text{wt}\%/\text{hr}$ 。
13. 根据权利要求 1 所述的膜, 其在空气中 425°C 等温条件下, 平均质量损失低于 $1.0\text{wt}\%/\text{hr}$ 。
14. 根据权利要求 1 所述的膜, 其具有低于 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的体积密度; 具有低于 2.5nm 当量球径的孔尺度, 该尺度用小角度中子散射仪或者正电子湮灭寿命光谱仪测定; 在一半导体基板上沉积析出; 该膜是在集成电路中由以下层所组成之群中的至少一种, 该群由绝缘层、层间介电层, 金属层间介电层、覆盖层、化学—机械平板层或者蚀刻终止层、阻绝层或者粘合层组成。

15. 根据权利要求1所述的膜, 其中 $x/z > 0.25$ 。

16. 一种用公式 $\text{Si}_v\text{O}_w\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 表示的膜, 其中, $v+w+x+y+z=100\%$, v 从10到35原子%, w 从10到65原子%, y 从10到50原子%, x 从1到30原子%, z 从0.1到15原子%, 其限制条件为 $x/z > 0.25$, 而且其中基本上没有氟碳键合。

17. 根据权利要求16所述的膜, 其具有低于 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的体积密度; 具有低于 2.5nm 当量球径的孔尺度, 该尺度用小角度中子散射仪或者正电子湮灭寿命光谱仪测定。而且, 该膜中大部分氢和碳键合; 在一半导体基板上沉积析出; 该膜是在集成电路中由以下层所组成之群中的至少一种: 绝缘层、层间介电层、金属层间介电层、覆盖层、化学—机械平板层或者蚀刻终止层、阻绝层或者粘合层。

18. 一种用公式 $\text{Si}_v\text{O}_w\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 表示的膜, 其中, $v+w+x+y+z=100\%$, v 从10到35原子%, w 从10到65原子%, y 从10到50原子%, x 从1到30原子%, z 从0.1到15原子%, 其中0.5原子%或者更少的碳氟键结合, 其适合防止膜性能随环境条件的变化而变化。

19. 根据权利要求18所述的膜, 其环境条件是微电子处理过程。

20. 根据权利要求19所述的膜, 其微电子处理过程是化学氧化或者热氧化过程。

21. 根据权利要求18所述的膜, 其一个膜性能为介电常数, 环境条件至少为由以下步骤所组成群中的一个微电子处理步骤: 加温退火、电介质蚀刻和后蚀刻灰化过程。

22. 根据权利要求21所述的膜, 其环境条件可使介电常数增加10%或更少。

23. 根据权利要求21所述的膜, 其环境条件可使介电常数增加0.1%或更少。

24. 根据权利要求21所述的膜, 其由环境条件增加的介电常数值小于参比OSG膜由环境条件增加的参比介电常数值。

25. 根据权利要求24所述的膜, 其由环境条件增加的介电常数值为参比OSG膜由环境条件所增加的参比介电常数值值的50%或者更小。

26. 根据权利要求25所述的膜, 其由环境条件增加的介电常数值为参比OSG膜由环境条件所增加的参比介电常数值值的20%或者更小。

27. 根据权利要求 18 所述的膜, 其一个膜性能为整个膜内氟分布。
28. 根据权利要求 18 所述的膜, 其一个膜性能为膜内碳浓度。
29. 根据权利要求 28 所述的膜, 其由环境条件降低的碳浓度值为参比 OSG 膜由环境条件所降低的参比碳浓度值的 50% 或者更小。
30. 根据权利要求 29 所述的膜, 其由环境条件降低的碳浓度值为参比 OSG 膜由环境条件所降低的参比碳浓度值的 20% 或者更小。
31. 一种用公式 $\text{Si}_v\text{O}_w\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 表示的膜, 其中, $v+w+x+y+z=100\%$, v 从 10 到 35 原子%, w 从 10 到 65 原子%, y 从 10 到 50 原子%, x 从 1 到 30 原子%, z 从 0.1 到 15 原子%, 其限制条件为 $x/z > 0.25$, 其中 0.5 原子% 或者更少的碳氟键结合, 该膜适合防止膜性能随微电子处理过程而变化。

低介电常数材料以及化学气相沉积 (CVD) 制备方法

相关申请案的交互引用

本申请案是2001年5月23日申请的美国专利申请案第09/863 150号的部分接续申请案，其整体揭示内容以引用的方式并入本文。

技术领域

本发明属于电子工业用介电材料领域，特别涉及低介电常数材料以及化学气相沉积 (CVD) 制备方法。

背景技术

电子工业利用介电材料作为集成电路及其关联的电子设备中的电路和元件之间的绝缘层。为了提高微电子设备（例如，计算机芯片）的速度和存储能力，需要减少其线性尺度。微型芯片的尺度在近十年中经历了可观的降低过程，从过去的大于1微米降低到了0.18微米，在筹划中预期将其最少降低到0.07微米。时间延迟表达式为 $T = \frac{1}{2} RCL^2$ ，其中，T是延迟时间，R是导线电阻，C是介电层的电容，L是导线长度。该表达式经常用来定义在一个电路中由于尺寸和材料的变化而对电路中信号传播产生的影响。电容可以用表达式 $C = k_0 k (S/d)$ 来表述，其中， k_0 是真空介电常数或者介电常数（等于1.0），k是该薄膜的介电常数，S是该电极表面面积，d是该膜的厚度。因此减小k可以导致C一定比例的降低，从而缩短了延迟时间。而且，当线形尺度减小时，较好的低介电常数绝缘材料可以用来预防芯片元件之间的信号交叉（又称作串扰），这些信号交叉对材料性能有负作用。

在历史上，曾将介电常数(k)为4.2-4.5的硅石用作层间介质 (ILD)。而当线性尺度降到0.25微米甚至更小时，就不能再采用硅石作为层间介质了，它将被其他材料取代，例如氟硅玻璃 (FSG)，其k值约为3.6。将氟添

加到硅中的特殊目的就是降低不掺杂的硅石的 k 值, 近几年人们一直研究这个技术 (例如, 参考美国专利第 5, 571, 576、5, 661, 093、5, 700, 736、5, 703, 404、5, 827, 785 和 5, 872, 065 号)。带强负电性的氟导致产生非常难于极化的物质, 其降低了介电常数。在工业上, 已经认可了氟硅, 并将其用于当代集成电路 (IC)。

尽管氟硅材料具有耐高温 (高达 500°C) 必需的热稳性和机械稳定性, 但是该材料的性能 (例如, 低吸水率, 机械性能) 在向该材料中添加大量的氟时容易降低。氟化有机材料, 例如聚 (四氟乙烯) k 值低到 2.0 或者更低, 在生产集成电路的后续加工过程中却没有对温度的足够的稳定性。在当前条件下加工, 有机聚合物一般没有足够的机械强度。碳氟聚合物还有其它不足, 比如: 较差的粘合性、高温下和金属反应的倾向性、某些场合中在高温下较差的刚性。为了达到预期的性能特征和低电导常数, 基于硅石的介电膜将有机掺杂物与无机氟特质结合起来, 它使得 k 值要低于 FSG 制得的膜, 而且, 热性能和机械性能都要优于有机硅玻璃物质 (OSG), 具有了作为集成电路制造中层间材料/金属间材料的必需性能。

最近, OSG 成为 FSG 的替代物。OSG 材料被誉为通过化学气相沉淀技术 (CVD) 制造的未来层间介质/金属间介质材料的首选。已公布的大量专利案例涵盖了制造薄膜的各种有机硅的应用, 这些薄膜的 k 值介于 2.7—3.2 之间 (见美国专利第 5, 989 998、6, 054, 379、6, 072, 227、6, 147, 009 和 US6, 159, 871 和 WO99/41423 号)。正因为 OSG 薄膜介电材料具有相对于 FSG 较低的 k ($k < 3.2$) 值性能, 一些主导的原始设备制造商 (OEM) 正把这种材料在未来集成电路上商业化, 并 / 或对其进行宣传。然而, 为了避免由于有机物种特有的低机械性、热稳性和化学抗性而产生的有害因素, 必须通过降低 k 值来补偿。研究表明: 制造 OSG 的材料必须具有较佳的材料性能, 从而将介电常数限制于 2.8—3.2 之间, 模数值居于 9—11 之间, 硬度值居于 1.2—1.4GPa 之间 (见 Lee 等人, 电化学协会第 198 次会议 <198th Meeting of The Electrochemical Society>, 2000 年 10 月, H-1 部分, 摘要号: 531; 和 Golden 等人, MACRO, 31 页, 2001 年 4 月)。

最近一些文献和专利给出了掺杂碳的 FSG 材料的应用。绝大部分实例采用碳氟化合物材料作为前驱, 其和硅源前驱结合, 并将一半碳氟化合物加入到硅或者 FSG 支架中。例如, Shirafuji 等人的研究, 六甲基二硅氧烷和八

氟丁烯等离子共聚体(等离子体和聚合物<Plasmas and Polymers>, 4 (1) (57-75) 1999 年三月, 或者四氟乙烯(38 Jpn. J. Appl. Phys. 4520-26 (1999))生成碳氟化合物/SiO₂ 复合膜, 其k值随碳氟化合物含量的降低而从2.0升至3.3。Yun等人的研究, (341 (1,2) 薄固体膜<Thin Solid Films>109-11 (1999))探讨了碳氟化合物添加到SiO₂F膜中的效果, 该膜在螺旋等离子体反应器中利用三乙氧基氟化硅和氧气生成。

另外一个例子, 其特指硅中含一半的碳氟化合物, Kim等人做了这个方面的研究, 1998 IEEE 固体电导材料的传导和击穿国际会议(International Conference On Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics), 229-32 (1998), 描述了从硅材料到碳氟化合物的添加而极大地降低材料k值的能力。Kim等人的工作显然是特别针对通过利用在2%硅烷/氮气等离子体的CF₄来添加一半碳氟化合物生成含有硅、氧、碳、氟和氮的膜, 其中可以鉴定含有Si-C、Si-N、SiO和C-F功能键。他们在研究混合物的深层剖面中还发现表面的含氧量高过其他地方。

美国专利第5,800,877号中, Maeda等人描述了一种混合物, 该混合物为有一个Si-F键的有机硅前驱与没有Si-F键, 而有臭氧或者氧气的有机硅前驱的混合物, 在一个热加工过程生成含氟二氧化硅膜。本专利的权利要求包括通过伴有氧气和/或氮气等离子体后处理热加工过程生成含氟二氧化硅。本专利并没有描述在膜中添加烷基或者碳。

Hasegawa等人的一篇文章(37 Jpn. J. Appl. Phys. 4904-09 (1998)), 氟硅的增强的耐水性, 其用在等离子体增强CVD系统中, 利用硅、氧、CF₄和氮混合物达到沉积目的。通过XPS光谱分析发现沉积的膜中含有相当多的Si-N键和C-F键。由于添加Si-N键而增强的耐水性会对k值带来负作用。

和他们相似的上述工作, Lubguban等人(337 固体薄膜<Thin Solid Films>67-70 (1999), 606 材料研究协会会议录<Materials Research Society Symposium Proceedings>57 (2000), 和87 (8) 应用物理杂志<Journal of Applied Physics>3715-22 (2000))探讨了通过PE-CVD方法在氟化硅玻璃中添加碳来增加水的电阻率。该材料由硅或者TEOS、氧、甲烷和全氟甲烷合成的, 它用于组成、热稳定性和电子性能的研究。Lubguban等人认为SiO₂框架中同时添加碳和氟可以降低介电常数。在反应过程, 增加添加到沉积腔体中的甲烷的含量可导致最终材料中碳和氟的含量的增加。如他们论文中所

描述的, 含有 C-F 和 C-H 键物质的存在会提升水吸收的阻力, 而利于降低介电常数。

Fujitsu 日本专利 (JP10150036A2), 通过旋转涂层的方法沉积制备的有机硅材料, 在一个充有 F_2 或者 NF_3 等离子体反应器中, 进行后沉淀处理, 使得在膜中生成碳氟化合物来增加热阻, 降低水吸附作用, 增加材料稳定性。Fujitsu 其他的专利 (JP 8321499A2 和 JP 11111712A2) 也探讨了通过等离子体 CVD 方法, 使用含有碳氟化合物的硅基前驱, 添加碳氟化合物而生成硅膜的过程。

Uchida 等人发现含氟的有机硅膜可以用于提高耐湿容许量。参看 98 (3) Electrochem. Soc. 163-8 (1998), 37 Jpn. J. Appl. Phys. 6369-73 (1998), 38 Jpn. J. Appl. Phys. 2368-72 (1999) 和 JP 11111714A。在这些专利中, 作者认为: FSG 和 OSG 的性能之间是可以互补的, 正如一种材料具有两种功能, 这种材料融合了两种性能的优点, 但还没有足够的数据来证实这一点。作者试图描述一个过程来证明这种优点, 该过程为从三甲胺 (TMA), TICS, DMSIC 和优级 DMA 混合物中有机硅材料沉积的热力学过程, 其用来生成 H 和 OH-自由硅膜。该沉积膜在一个热加工过程用 HF 气体后处理, 从而用氟代替异氰酸盐, 这方法生成的膜介电常数小, 耐湿度强。然而, 这样生成的膜含有 C-Si 和 C-F 功能键。最显著的是, 在基于扩散的过程中, 例如: 化学法后处理, 由于膜的自身厚度, 会导致一个组成梯度。这是它本身所固有的困难, 其限制了该膜内化学改性的数量和均匀性。

美国专利案 6, 077, 574 给出了一个制造等离子体 CVD 氧化硅电导膜的过程, 在该过程中掺杂一定量的 F 和 C, 膜就从进料混合气中沉积出来, 通过这种方法, 可以分别控制膜中的 F 和 C 的含量。该膜中, 根据已知的浓度范围: 4.0×10^{21} 氟原子/立方厘米到 1.0×10^{22} 氟原子/立方厘米, 和 3.0×10^{19} 碳原子/立方厘米到 1.0×10^{21} 碳原子/立方厘米, 原子比率 ($[C]/[F]$) 小于或者等于 0.25。目前, 还没有相关的数据来证明膜的这种性能。根据所给出的硅浓度 2.2 克/立方厘米, 其值相当于 6.6×10^{22} 原子/立方厘米, 可以估算 F 和 C 的浓度, F 大概是 6-15 原子%, C 大概是 0.05-1.5 原子%。

美国专利案第 6, 410, 463 号 中, Matsuki 给出了一种制造膜的方法, 这种膜的介电常数很小, 该膜把反应气在反应器中的停留时间提高到至少 100msec。Matsuki 没有给出在膜制造过程中提供氧的气体 (例如, O_2) 的使

用。

尽管有上述发展,在现有技术中还没有任何方案可以成功的结合预期的机械、电导、热和氧化稳定性等各个性能,这些性能对集成电路中产生低 k 值介电材料极为重要。

本文中所有引用参考文献的全文以引用的方式并入本文中。

发明内容

本发明提供一种掺杂碳的氟化硅玻璃膜(也就是,CFSG 或 OFSG 之一有机氟化硅玻璃),该膜含有有机物质和无机氟,其中不包括相当多的碳氟化合物。

本发明的一个具体实施例,提供可用公式 $\text{Si}_v\text{O}_w\text{CH}_x\text{F}_z$ 来表示的一种膜,其中, $v+w+x+y+z=100\%$, v 从 10 到 35 原子%, w 从 10 到 65 原子%, y 从 10 到 50 原子%, x 从 2 到 30 原子%, z 从 0.1 到 15 原子%,而且其中基本上没有氟碳键合。

本发明的另一个具体实施例,提供的可用公式 $\text{Si}_v\text{O}_w\text{CH}_x\text{F}_z$ 来表示的一种膜,其中, $v+w+x+y+z=100\%$, v 从 10 到 35 原子%, w 从 10 到 65 原子%, y 从 10 到 50 原子%, x 从 1 到 30 原子%, z 从 0.1 到 15 原子%,其限制条件为 $x/z > 0.25$,而且其中基本上没有氟碳键合。

本发明的另一个具体实施例,提供的可用公式 $\text{Si}_v\text{O}_w\text{CH}_x\text{F}_z$ 来表示的一种膜,其中, $v+w+x+y+z=100\%$, v 从 10 到 35 原子%, w 从 10 到 65 原子%, y 从 10 到 50 原子%, x 从 1 到 30 原子%, z 从 0.1 到 15 原子%,其中 0.5 原子%或者更少的碳氟键结合,其中可防止膜的性能随环境条件的变化而变化。

本发明的另一个具体实施例,提供的可用公式 $\text{Si}_v\text{O}_w\text{CH}_x\text{F}_z$ 来表示的一种膜,其中, $v+w+x+y+z=100\%$, v 从 10 到 35 原子%, w 从 10 到 65 原子%, y 从 10 到 50 原子%, x 从 1 到 30 原子%, z 从 0.1 到 15 原子%,其限制条件为 $x/z > 0.25$,其中 0.5 原子%或者更少的碳氟键结合,其中可防止膜的性能在微电子处理的过程中变化。

附图说明

结合下面一组图对本发明进行描述,其中,相同的参考数字指代相同的

元素,如下:

图 1a 显示本发明的一个具体实施例中的一个等温热解重量分析(TGA);

图 1b 显示现有技术膜的一个等温 TGA;

图 2a 显示本发明的一个具体实施例中的一个 TGA 扫描;

图 2b 显示一个现有技术膜的 TGA 扫描;

图 3 显示本发明的一个具体实施例和现有技术膜的一个 IR 剖面图;

图 4 显示本发明的一个具体实施例中膜的一个 ^{13}C 的 NMR 光谱。

图 5a、5b、5c、5d 和 5e 显示动力学亚离子质量光谱法剖面光谱的深度;

图 6a 和图 6b 分别显示本发明一个 OFSG 膜和相应的 OSG 膜的 TGA 扫描。

具体实施方式

本发明一个较佳具体实施例提供一种薄膜材料,该薄膜材料相对于 OSG 材料具有低介电常数、改良的机械性能、热稳性、化学抗性(对氧气,水环境,等)。这种结果是由于膜中添加了碳(可以是碳化硅,但是其较佳地主要以有机碳的形式存在, $-\text{CH}_x$, 其中, x 为 1 到 3)和无机氟(也就是, $\text{Si}-\text{F}$ 键),而没有产生大量的有机氟(也就是, $\text{C}-\text{F}$ 键)。因此,最终的薄膜材料较佳地包含 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{F}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{Si}-\text{C}$ 等键结构,大部分是自由基,更佳的是完全自由的 $\text{C}-\text{F}$ 键,和较佳的大多数的氢和碳键合。定量方面,本发明的较佳膜包含 0.5 原子%或者更少,较好的为 0.1 原子%或者更少,更好的为 0.01 原子%或者更少的氟和碳键合。其他较少量的功能键例如, $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{H}$ 等亦出现在本发明某些膜中。

因此,本发明的较佳具体实施例包含:(a) 大约 10 到 35 原子%,更佳的大约 20 到 30 原子%的硅;(b) 大约 10 到 65 原子%,更佳的大约 20 到 40 原子%的氧;(c) 大约 10 到 50 原子%,更佳的大约 20 到 40 原子%的氢;(d) 大约 1 到 30 原子%,更佳的大约 5 到 25 原子%的碳;和 (e) 大约 0.1 到 15 原子%,更佳的大约 0.5 到 7.0 原子%的氟。较少量的其他元素亦出现在本发明的某些膜中。

FSG 和 OSG 材料都是低 k 值材料,因为它们的介电常数低于工业应用中的标准材料——硅玻璃。由于无机氟和有机碳结合添加到膜中会对最终材料的 k 值产生耦合效应。这可以从各个不同方面来证明。例如,这种膜具有与 OSG 材料相当的机械性能,而其 k 值更低;或者其具有相当的 k 值而有更好

的机械性能。

添加甲基到硅膜中可使其具有毫微孔隙率，这益于降低膜的 k 值，但是同时也降低了其机械性能。本发明的膜较佳的包含大约 1 到 30 原子%的碳，或者大约 2 到 30 原子%的碳，其中大部分的氢和碳相连。较佳地，一部分 C-H 功能键以甲基形式存在。一般的，引入多孔性是一个降低材料的介电常数的有效方法。而多孔性的引入将影响膜的机械性能和热传导性能（例如，外延性能），但不会改变膜固有的化学稳定性或热稳定性。

某些具体实施例中，膜具有和硅相关的毫微孔隙率。通过 PE-CVD TEOS 产生的硅固有的自由体积孔尺度用阳电子湮没寿命光谱 (PALS) 分析来测定，其大约为 0.6nm 当量球径。本发明膜的孔尺度用小角度中子散射 (SANS) 或 PALS 来测定，其较好的小于 5nm 当量球径。更好的小于 2.5nm 当量球径。

较佳地，本发明的膜，之密度低于 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，或低于 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。如此低密度可通过在气相反应物和/或后处理沉积材料中添加一个孔来实现。

本发明的膜相对于参比的 OSG 材料膜具有改良的性能。术语“参比的 OSG 材料”或者“参比的 OSG 膜”用在这里，是因为如果没有氟在参比的 OSG 材料中，它具有和 OFSG 材料几乎相同的介电常数和/或按化学计量组成。一种特定的 OFSG 材料具有比参比的 OSG 材料更好的机械性能。例如，本发明具体实施例中，较佳的 OFSG 材料介电常数低于 3.5，更好的低于 3.0。在某些具体实施例中，本发明的 OFSG 膜的介电常数在 2.8 到 3.2 之间，其弹性模数大于 10GPa 和/或纳米压痕硬度大于 1.5GPa。通过对比，介电常数为 2.8 到 3.2 之间的参比 OSG 膜，具有低于 10GPa 的弹性模数和低于 1.5GPa 的纳米压痕硬度（参见上图 2，相对应的例子 1、2、4 和 5）。

本发明的膜适合防止膜性能随环境条件变化而变化。本发明的膜具有热稳定性和较好的化学抗性。特别是，在 N_2 中 425°C 等温条件下，该膜平均质量损失低于 $1.0\text{wt}\%/\text{hr}$ ，和/或在空气中 425°C 等温条件下，该膜平均质量损失低于 $1.0\text{wt}\%/\text{hr}$ 。

环境条件对膜性能影响极大，微电子处理过程就是一个典型例子。如此处理过程（例如，加温退火，电介质腐蚀和后腐蚀灰化）可以频繁地进行化学和/或热氧化。和传统的 OSG 膜相比，本发明的膜可以更有效的防止膜性能随环境条件变化而变化。例如，本发明的膜在整个典型的微电子处理过程中基本上保持其介电常数不变。较好地，其介电常数的增加小于 10% 和/或

0.1。其介电常数的增加数值小于参比 OSG 膜由环境条件增加的参比介电常数的数值。在某些具体实施例中，该膜介电常数的增加数值相对于参比 OSG 膜由于环境条件而增加的介电常数数值的 50%或更少，较好的增加 20%或更少，更好的增加 10%或更少。

在较佳具体实施例中，膜中的氟分布或者氟迁移到一个或多个相邻层的趋势是另一个膜性能，其用于抵制环境的变化。

在较佳具体实施例中，同样，碳浓度也是一个膜性能，其用于抵制环境的变化。碳浓度降低数值小于由环境条件而降低的参比 OSG 膜的参比碳浓度数值。例如，碳浓度降低的数值相对于由于环境条件而降低的参比碳浓度数值的 50%或更小，较好的为 20%或更小，更好的可以为 10%或更小。

该膜适合多种用途。该膜特别适合于半导体基板上沉积析出，还特别适合于，例如，一个绝缘层，一个层间介质层，一个金属间介质层，一个覆盖层，一个化学机械平板（CMP）或者蚀刻终止层，一个阻绝层（例如，防止绝缘层不需要的金属、水或者其他材料的扩散）和/或在集成电路中的一个粘附层。该膜可以形成一层保形涂料。该膜所展现的机械性能使得其特别适合于 AI 减色技术和 Cu 金属嵌入式技术。

该膜和化学机械平板以及各向异性腐蚀具有兼容性，而且还可以粘合多种材料，例如，硅、 SiO_2 、 Si_3N_4 、OSG、FSG、碳化硅、抗反射涂层、光阻材料、有机聚合物、多孔有机和无机材料、金属如铜和铝和金属阻绝层。

尽管本发明特别适合提供膜，本发明的产品，如膜，大部分已在此描述，但本发明不仅仅局限于此。本发明还提供可通过 CVD 沉积处理的各种物质，如涂层，多层状组件，和其他并不是层状或者很薄类型物质，以及多种并非用于集成电路上的物质。

除了本发明的产品外，本发明还涵盖产品的制备过程以及应用产品的各种方法。

在某些具体实施例中，本发明包括一个改良过程，其用于通过化学蒸发沉积法析出 OSG，该过程之中至少一部分析出的 OSG 材料用于产生基本上为自由基的有机氟的膜，而一个无机氟源则伴随无机氟一并析出。因此，本发明可以用来改良以前的、现在的和未来的过程，包括美国专利案第 6,054,379、6,147,009 和 6,159,871 号与 WO 99/41423 中报导的。和相应的传统加工过程生产的产品相比，通过改良的加工过程生产的产品拥有改良的

性能。较佳地，膜的至少一种机械性能增加，最少为10%；其热稳定性增加；化学稳定性增加和/或环境稳定性增加。

生产低介电常数膜的过程包括：(a)在真空腔体内提供一个基板；(b)真空腔体中引入气相反应物，其包括提供氟的气体，提供氧的气体和至少一种包含有机硅和有机硅氧烷的前驱气体；和(c)向该真空腔体内的气相反应物提供能量促使其反应而在基板上成膜。

基板最好是半导体材料。

有机硅烷和有机硅氧烷是较好的前驱气体。适合的有机硅烷和有机硅氧烷包括，例如：(a)烷基硅烷，其用公式 $R^1_n SiR^2_m$ 来表示，其中，n是1到3的整数； R^1 和 R^2 是相互独立的，其为至少一个支链或者直链 C_1 到 C_6 的烷基（例如，甲基，乙基），一个 C_6 到 C_6 取代的或未取代的环烷基（例如，环丁基，环己基），一个 C_6 到 C_{10} 部分不饱和烷基（例如，丙烯基，丁二烯），一个 C_6 到 C_{12} 取代的和未取代的芳香族（例如，苯基，甲苯基），一个相应的直链式，支链式，环链式部分不饱和烷基或者芳香族，其包含烷氧基（例如，甲氧基，乙氧基，苯氧基），而 R^2 选择对象则为氢化物（例如，甲基硅烷，二甲基硅烷，三甲基硅烷，四甲基硅烷，苯基硅烷，甲基苯硅烷，环己基硅烷，叔丁基硅烷，乙基硅烷，二乙基硅烷，四乙氧基硅烷，二甲基二乙氧基硅烷，二甲基二甲氧基硅烷，二甲基乙氧基硅烷，甲基二乙氧基硅烷，三乙氧基硅烷，三甲基苯氧基硅烷和苯氧基硅烷）；(b)直链式有机硅氧烷，其用公式 $R^1(R^2SiO)_n SiR^2_3$ 来表示，其中，n是1到10的整数，或者环链式有机硅氧烷，其用公式 $(R^1R^2SiO)_n$ ，其中，n是2到10的整数， R^1 和 R^2 如上定义（例如，1, 3, 5, 7-四甲基环四硅氧烷，八甲基环四硅氧烷，六甲基环三硅氧烷，六甲基二硅氧烷，1, 1, 2, 2-四甲基二硅氧烷，和八甲基三硅氧烷）；和(c)直链式有机硅烷低聚体，其用公式 $R^2(SiR^1R^2)_n R^2$ 来表示，其中，n是2到10的整数，或者环链式有机硅烷，其用公式 $(SiR^1R^2)_n$ 来表示，其中，n是3到10的整数， R^1 和 R^2 如上定义（例如，1, 2-二甲基乙硅烷，1, 1, 2, 2-四甲基乙硅烷，1, 2-二甲基-1, 1, 2, 2-二甲氧基乙硅烷，六甲基乙硅烷，八甲基丙硅烷，1, 2, 3, 4, 5, 6-六苯基己硅烷，1, 2-二甲基-1, 2-二苯基乙硅烷和1, 2-二苯基乙硅烷）。

在某些具体实施例中，有机硅烷和有机硅氧烷是一种环链式烷基硅烷，一种环链式硅氧烷，或者包含在一对硅原子之间至少一个烷氧基或烷基的

桥,例如,1,2-二硅乙烷,1,3-二硅丙烷,二甲基硅环丁烷,1,2-二(三甲基硅氧烷)环丁烷,1,1-二甲基-1-硅-2,6-二氧环己烷,1,1-二甲基-1-硅-2-氧环己烷,1,2-二(三甲基硅氧烷)乙烷,1,4-二(二甲基甲硅烷基)苯,或者1,3-(二甲基甲硅烷基)环丁烷。

在某些具体实施例中,有机硅烷/有机硅氧烷包含一个活性侧链基,这样的侧链基包含一个环氧化物,一个羧化物,一个炔,一个二烯,苯基乙炔基,一个应变环链式基,和一个 C_4 到 C_{10} 基,它可以空间位阻或者应变有机硅烷/有机硅氧烷,例如,三甲基硅乙炔,1-(三甲基甲硅烷基)-1,3-丁二烯,三甲基甲硅烷基环戊二烯,三甲基甲硅烷基乙酸酯,和二叔-丁氧基二乙氧基硅。

较佳的提供氟的气体应不含有F-C键(也就是,氟和碳键合),其不应出现在膜中。因此,较佳的提供氟的气体包括,例如, SiF_4 、 NF_3 、 F_2 、HF、 SF_6 、 ClF_3 、 BF_3 、 SF_4 、 NF_2Cl 、 $FSiH_3$ 、 F_2SiH_2 、 F_3SiH 、有机氟化硅和它们的混合物,只要有有机氟化硅烷不包括F-C键就可以。另外较佳的提供氟的气体包括上述烷基硅烷,烷氧基硅烷,直链式和环链式有机硅氧烷,直链式和环链式有机硅低聚体,环链式或者桥式有机硅,和有活性侧链基的有机硅,如果一个氟原子取代至少一个硅取代基,在此则至少有一个Si-F键。更特殊的,合适的提供氟的气体包括,例如,氟化三甲基硅烷,二氟二甲基硅烷,甲基三氟化硅,氟化三乙氧基硅烷,1,2-二氟-1,1,2,2-四甲基乙硅烷,或者二氟二甲氧基硅烷。

适合的提供氧的气体包括,例如, O_2 、 N_2O 、臭氧、过氧化氢、NO、 NO_2 、 N_2O_4 ,或者这些种类的混合物。

在本发明范围内,对于分子的单一种类,其作用可以容扩其中一种前驱气体、提供氧的气体和提供氮的气体。也就是说,前驱气体、提供氧的气体和提供氮的气体没有必要是三种不同的气体。例如,可用二甲氧基甲基氟化硅来提供硅、碳、氧和氟。亦可以只用一种气体作为前驱气体和提供氧的气体(例如,四乙氧基硅烷,三甲基甲硅烷基乙酸酯,或者二甲氧基二甲硅烷,每一种都可以提供碳、氧和硅),只用一种气体作为前驱气体和提供氟的气体(例如,三甲基氟化硅烷,其可以提供碳、氟和硅),等等。但无论如何,最好避免使用任何含有C-F功能键的反应物。

尽管术语“气体反应物”有时用在这里来描述反应物,其还用于包含这

样的反应物：作为气体直接释放到反应器中，作为蒸发液体、升华固体释放到反应器中，和/或通过惰性载气传送到反应器中的反应物。

在某些具体实施例中，不同种类有机硅烷和/或有机硅氧烷混合物用于化合。同样，在本发明范围内，可用于化合多种不同种类的提供氟的气体，和/或化合多种不同种类的提供氧的气体，其伴随或者独立于化合不同种类的有机硅烷和/或有机硅氧烷。而且，在本发明范围内，也可以同时使用一种掺氟的有机硅烷（用于提供氟和/或碳）和一种无掺氟的有机硅烷（用于提供碳）。

除了提供氟的气体、提供氧的气体和有机硅烷/有机硅氧烷外，额外的材料可以在沉积反应之前、之中和/或之后加入到真空腔体中。这些材料包括，例如，惰性气体（例如，He、Ar、N₂、Kr、Xe、等等，其也许需要一种载气做为少量的易挥发的前驱气体，和/或其可以加速沉积材料的退火，可以提供更稳定的最终膜）和活性物质，如气相或者液相有机物质，NH₃、H₂、CO₂或CO。有机物质，例如，CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂、C₃H₈、苯、萘、甲苯和苯乙烯，等等，为本发明膜提供碳。

给气相反应物施加能量诱发气体反应使其在基板上形成膜。该能量可以由此提供，例如，热、等离子体、脉冲等离子体，螺旋等离子体，高密度等离子体，感应耦合等离子体和引控式等离子体方法。使用次频源改善在基板表面的等离子体性能。通过等离子体增强化学蒸气沉积法形成的膜较好。特别的，最好是在 13.56MHz 频率下，生成电容耦合等离子体。基于基板表面积，较好的等离子体能量在 0.02 到 7watts/cm² 之间，更好的在 0.3 到 3 watts/cm² 之间。

每种气相反应物的流速范围，每单一 200mm 晶片，其值较好的在 10 到 5000sccm 之间，更好的在 200 到 2000sccm 之间。个别速率的选定取决于提供期望的膜中氟、碳等的含量和比值。所需的真实流速取决于晶片的大小、真空腔体结构，和没有任何限定到 200mm 的晶片或者单晶片腔体。

最好以至少 50nm/min 的沉积速率来析出膜。

沉积过程真空腔体的压力较好的为 0.01 到 600torr 之间，更好的为 1 到 10torr 之间。

基于使用三甲基硅烷作为有机硅烷前驱，在 200mm 硅晶片基板，本发明较好的方法参看下表 1。

表 1

压力 (torr)	4.0
基板温度 (°C)	350
空间距离 (mil)	320
RF 能量 (Watts)	400
三甲基硅烷流量 (sccm)	540
O ₂ 流量 (sccm)	90
SiF ₄ 流量 (sccm)	250

较佳的, 以高产量的单一加工过程完成本发明。不希望有其他理论的限定, 我们认为, 本发明的加工过程提供的膜在其完整的剖面图的各处具有更为均匀的无机氟分布, 其如 Uchida 等人讲授的, 不像多步骤后处理氟化过程。另外, 本发明的膜中有机氟非实质 (insubstantial) 含量 (其中 “非实质<insubstantial>” 用于此, 其定义为小于氟总含量的 5%, 更好的是小于氟总含量的 1%) 也比较均匀的分布在膜的完整的剖面图的各处, 其并不是中心密集的。

尽管在许多实例中单一加工过程较好, 在本发明范围内, 其过程也包括膜析出的后处理过程。该后处理过程包括, 例如, 热处理、等离子体处理和化学处理中的至少其中一种。

尽管析出膜的厚度随要求而变化, 但其较佳厚度为 0.002 到 10 微米之间。沉积在无图案表面上的平板膜具有很好的均匀性, 其厚度变化程度小于 2%, 在合理排除边缘的基板上超过 1 的标准偏差, 例如, 在均匀性统计计算中, 基板的一条 10mm 最外层边缘就不包括其中。

膜的孔隙率随着容积密度相应的减少而增加, 由此, 导致进一步降低材料的介电常数, 而拓展了该材料的适用范围 (例如, $k < 2.5$)。

通过下面的实例更详尽的阐述本发明, 但是, 应该了解本发明不仅仅局限于此。

实施例

以应用材料精度-5000 的系统, 配有超能量 2000 高频发生器 (an Advance

Energy 2000 rf generator) 的一个 200mm DxZ 腔体, 和不掺杂 TEOS 加工工具为条件进行所有的实验。其方法包括以下基本步骤: 气体流的初始组成和稳定性, 沉积析出, 和在晶片脱除之前净化/抽空腔体。随后, 在每一个沉积过程之后利用 $C_2F_6+O_2$ 就地清除腔体, 之后再干燥腔体。

利用在低电阻系数 p-型晶片 ($<0.02 \text{ ohm-cm}$) 上的 Hg 探测技术来测定介电常数, 利用 MTS 纳米硬度计测定机械性能, 利用一台热 TA 仪器 2050TGA 耦合一台 MIDAC 红外光谱仪 (TGA-IR) 进行热解重量分析来测定热稳定性和废气产品。用一台 Bruker ASX-200 来获取 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据, 用物理电子器件 (Physical Electronics) 5000LS 进行 x-射线光电子分光光谱 (XPS) 分析获取成分组成数据。

基于美国专利案 6,159,871 和 6,054,379 和 W0 99/41123 所述, 建立相比较的 1-6 实例, 并将其列于下表 2 中。

表 2 从三甲基硅烷和氧中 OSG 沉积析出数据

相比较的实例号 No.	1	2	3	4	5	6
基板温度 ($^{\circ}\text{C}$)	350	350	350	350	350	350
厚度 (nm)	668	633	661	669	1324	643
均匀度 (+/-)		8	6	7	12	5
折射率	1.442	1.439	1.444	1.441	1.431	1.4445
均匀度 (+/-)		0.0073	0.0070	0.0090	0.0073	0.0047
平均 Cap./Hg (pF)	38	39.1		37.5	20.9	
介电常数	3.03	2.97		2.99	3.02	
结合强度 (Tape Pull)	100%	100%	100%	100%	100%	100%
杨氏模数 (GPa)	8.7	9.0	8.4	7.6	7.1	8.2
NI 硬度 (GPa)	1.4	1.4	1.3	1.1	1.1	1.3
元素 (XPS) %C		22.2	23.3	23.5	23.5	22.4
%Si		32.7	35.2	35	35.1	35.3
%O		44.3	41.1	41.2	41.4	42.3
%F		0	0	0	0	0

注：表 2 中没有用 XPS 测定的原子%H 的数值。

基于本发明生成的几种不同种类的膜的物理研究，其结果列于下表 3 中
(注：表 3 中没有用 XPS 测定的原子%H 的数值)。

实施方案号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
沉积速率 (nm/min)	278	343	187	376	483	983	684	1280	883	619	685	321	625	614	615	278	1213	438	701	842
等离子体能量 (w)	400	400	300	700	400	1000	600	1000	1000	600	600	400	600	600	600	400	1000	400	400	700
空间距离 (mil)	320	280	280	280	280	280	280	280	320	280	280	280	280	280	280	320	320	280	200	280
腔体压力 (torr)	4.0	4.0	4.0	3.25	3.80	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	8.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
时间 (sec)	180	120	150	90	90	45	45	45	45	45	90	90	90	45	90	90	180	45	45	80
基板温度 (°C)	350	350	350	400	400	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	400	250	250	350
气体流量 (sccm)																				
三甲基硅烷	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	370
O ₂	90	90	90	100	150	90	150	150	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	50	200
SiH ₄	250	250	250	100	250	250	250	250	250	250	100	100	250	250	250	250	100	100	100	100
He后处理																20 sec				
厚度 (nm)	835	888	493	563	685	715	513	945	847	484	1027	461	489	321	923	837	910	327	526	642
均匀度 (+/-)	6	4	4	4	6	6	5	7	12	3	6	11	6	7	9	8	16	10	7	23
RI	1.4184	1.433	1.4182	1.5101	1.4388	1.297	1.436	1.455	1.499	1.453	1.449	1.403	1.452	1.432	1.438	1.416	1.475	1.444	1.432	1.4418
均匀度 (+/-)	0.00288	0.0024	0.0031				0.0071	0.0055	0.0112	0.0078	0.0074	0.0074	0.0056	0.0088	0.0132	0.0063	0.0131	0.0059	0.0059	0.0059
平均Cap/Ht (pF)	31.1	37.7	50.8	49.2	40	39.3	47.8	23.8	42.4	55.1	26.7	49.8	54.7	29.8	29.8	81	31	71.2	50	80.9
介电常数	9.03	9.08	9.08	9.22	9.24	9.37	9.01	9.27	9.32	9.17	9.13	9.24	9.15	9.15	9.17	9.03	9.29	9.94	9.23	9.03
结合强度 (Tape Pull) 100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
杨氏模量 (GPa)	11.0	12.8	15.8	22.2	19.8	18.0	14.8	14.0	15.7	19.5	11.1	13.8	12.9	11.8	11.8	10.6	20.6	8.3	13.4	8.0
硬度 (GPa)	1.9	2.2	2.5	3.4	3.3	2.8	2.3	2.3	2.4	2.2	1.7	1.5	2.1	2.0	2.0	1.8	3.4	1.3	2.3	1.3
元素 (XPS)																				
%C																				
%Si																				
%O																				
%F																				

表3

用一台 SCI Filmtex2000 反射仪 5 点平均法来测量厚度和折射率。用拉拔粘贴测试法 (tape pull test) 来测量粘附力。在一台 MTS 纳米压痕硬度仪来测定杨氏模数和纳米压痕硬度。利用 XPS 法在 30 秒 Ar 溅射后进行元素分析。列表中不包括氢的原子%值。

图 1a 和图 1b 所示为氮气条件下, 继后为空气条件下, 425°C, 5 个小时的等温 TGAs 图。这些数据表明在惰性气体 (氮气气氛) 条件下, 本发明膜的热稳定性 (实施例 16) 比 OSG 型材料稍微好一些。然而, 在环境气氛转到空气时, 对于 OSG 材料来说, 其重量损失显著且急剧, 而本发明材料的膜则表现的相当稳定。

图 2a 和图 2b 所示为在氮气或者空气中在等温 425°C 后到 1000°C TGA 的扫描数据。这些数据表明本发明膜 (图 2a 所示的实施例 16) 和 OSG (图 2b 所示) 在空气中扫描到 1000°C 的热稳定性。当在氮气中以 10°C/min 进行扫描时, OSG 材料在约 400°C 开始出现急剧的重量损失, 而本发明膜在较长的时间内保持较缓的重量损失, 并且在空气中以 10°C/min 进行扫描时, 其重量损失在约 470°C 才开始。

图 3 所示为在空气中, 425°C 等温条件下, 实例 16 中膜和 OSG 的 IR 剖面图。这些数据表明本发明膜 (虚线) 仅仅损失 CO₂ 和水, 而 OSG 材料 (实线) 损失相当大部分的 CO₂, 水和 CH₄。这里没有迹象表明样品中释放出任何的掺氟有机材料, 如果材料中含有任何掺氟物质, 该样品则是所期望的。

图 4 所示为实施例 16 中膜的 ¹³C NMR 光谱, 其中没有有机氟的可见信号, 而预期在约 +90ppm 出现 -CH₂F 信号, 到约 +150ppm 出现 -CF₃ 信号。该技术仅仅发现一种形式的碳, 即和硅结合的碳, 其对应中心约在 0ppm。

因此, 本发明提供膜和制造此类膜的加工过程, 该膜中, 基本上或者完全为自由基的 C-F 键。和 OSG 材料相比, 其具有低介电常数、改善的机械性能、热稳定性、和化学抗性 (对氧气、水气氛, 等等) 等性能。

实施例 21

一个本发明预期实施例, 其基于使用 1, 3, 5, 7-四甲基环丁硅氧烷 (TMCTS) 作为有机硅烷前驱, 一个 200mm 硅晶片基板, 具体数据列于下表 4 中。

表4

压力 (torr)	4.0
基板温度 (°C)	350
间距 (mil)	250
RF 能量 (Watts)	300
TMCTS (g/min)	1.0
O ₂ 流量 (sccm)	50
SiF ₄ 流量 (sccm)	150

其期望 k 值在 2.8 到 3.0 之间, 杨氏模数约为 15GPa, 纳米压痕硬度约为 2GPa。

一个本发明预期实施例, 其基于使用二甲基二甲氧基硅烷 (DMDMOS) 作为有机硅烷前驱, 一个 200mm 硅晶片基板, 具体数据列于下表 5 中。

表5

压力 (torr)	4.0
基板温度 (°C)	350
间距 (mil)	250
RF 能量 (Watts)	500
DMDMOS (g/min)	1.0
O ₂ 流量 (sccm)	100
SiF ₄ 流量 (sccm)	200

其期望 k 值在 2.8 到 3.0 之间, 杨氏模数约为 15GPa, 纳米压痕硬度约为 2GPa。

一个本发明预期实施例, 其基于使用二乙氧基甲基硅烷 (DEMS) 作为有机硅烷前驱, 一个 200mm 硅晶片基板, 具体数据列于下表 6 中。

表6

压力 (torr)	4.0
基板温度 (°C)	350
间距 (mil)	250
RF 能量 (Watts)	300
DEMS (g/min)	1.0
O ₂ 流量 (sccm)	100
SiF ₄ 流量 (sccm)	200

其期望 k 值在 2.8 到 3.0 之间, 杨氏模数约为 15GPa, 纳米压痕硬度约为 2GPa。

实施例 22

本发明的 OFSG 膜, 其在压力为 1—16torr, 等离子体能量为 100—1000Watts, 电极间距为 200—4000milli-inches (5.08—10.16mm), 温度为 200—425°C 条件下, 化合三甲基硅烷 (其流量流速为 1—1000sccm), SiF₄ (其流量流速为 1—1000sccm), 和 O₂ (其流量流速为 1—200sccm) 沉积而成。相对应的 OSG 膜, 在除了没有 SiF₄ 以外相同沉积条件下, 其利用三甲基硅烷/O₂ 气态混合沉积而成。

前驱气体的结构和组成在很大程度上影响化学气相沉积法沉积析出的薄膜的结构和成分。利用 SiF₄ 作为 F 源的唯一来源, 这保证了在前驱气体混合物中不存在 C—F 键。由于 C—F 键没有 Si—F 键的热力学稳定性, 故而很难形成 C—F 键, 所以在最终形成的膜中, 我们认为出现的是 Si—F 键。

氟以 SiF₄ 的形式存在于前驱混合气中, 这样可能也会影响沉积过程。可以很清楚的观察到膜沉积速率的变化。与 OSG 的沉积过程相比, OFSG 膜的沉积速率慢了 30—60%。OFSG 膜的前驱气体中含有 SiF₄, 而 OSG 膜的前驱气体中不含 SiF₄, 其余条件两者相同。这可能是由于在等离子体沉积过程中形成的氟基表面退火而造成的。沉积过程中这种变化最可能的结果就是从膜表面去除弱键物质。这使得 OFSG 膜在同样组成下更稠密, 如下表 7 所示。

表 7

		OFSG	OSG
折射率, n		1.42	1.44
介电常数, k		2.86 ± 0.03	2.90 ± 0.09
模数 (GPa)		12.5 ± 0.5	8.0 ± 0.5
硬度 (H, GPa)		1.67 ± 0.20	1.21 ± 0.25
密度 (g/cm^3)		1.49	1.35
沉积速率 (nm/min)		330 ± 80	890 ± 140
粘合强度 (MPa)		55	N/A
元素 (XPS)	%Si	36 ± 1	36 ± 1
	%O	42 ± 3	41 ± 3
	%C	19 ± 3	23 ± 3
	%H	N/A	N/A
	%F	3 ± 1	n. d.
元素 (RBS)	%Si	22 ± 1	18 ± 1
	%O	30 ± 3	26 ± 3
	%C	18 ± 3	21 ± 3
	%H	27 ± 3	35 ± 3
	%F	3 ± 1	n. d.

实施例 23

根据实施例 22 中制备的膜, 其热稳定性研究的数据总结在下表 8 中。比较 OFSG 和 OSG 膜性能, 在空气气氛 4 个小时 425°C 条件下, 退火之前和之后, 其在热稳定性方面表现出了极大的差异。OFSG 膜的介电常数从 2.89 增加到 2.96, 而 OSG 膜则从 2.96 增加到 3.50。OSG 膜在退火之后硬度增加, 折射率减少, 表明有机物的损失而增加了孔隙/自由体积, 并伴随生成有不想要的化学键, 例如 $\text{Si}-\text{OH}$, 该化学键可以增加介电常数。

表 8

性能	OFSG 前	OFSG 后	OSG 前	OSG 后
介电常数	2.89	2.96	2.96	3.50
模数 (GPa)	7.20	7.66	7.85	10.64
硬度 (GPa)	1.25	1.30	1.30	1.43
折射率	1.401	1.398	1.424	1.401

实施例 24

根据实施例 22 中制备的 OSG 和 OFSG 膜, 其组成的稳定性利用动力学亚离子质量光谱法 (Dynamic SIMS) 来评价。沉积于硅基板上的两个样品: 第一种为具有一个 0.5 微米覆盖层的 1.0 微米 OFSG 膜, 第二种为有一个 0.5 微米覆盖层的 0.5 微米 OSG 膜。在热退火之前和之后 (4 个小时, 425°C, 空气气氛) 测量动力学 SIMS 光谱剖面的深度。

图 5a—5e 分别给出了硅、氧、碳、氢和氟的动力学 SIMS 光谱剖面深度的测量值, 对于具有一个 0.5 微米 OSG 膜覆盖层的 1.0 微米的 OFSG 膜。对于样品的热退火之前 (实线) 和热退火之后 (虚线) 动力学 SIMS 光谱剖面深度测量值, 在氧化气氛 425°C 热退火条件下, 来监控元素稳定性。从 OSG 转变到 OFSG 的过程中, 很容易观测到除了氧以外的其他元素。参考图 5c, 其表明碳在 OSG 覆盖层中并不稳定, 而在 OFSG 膜中则特别稳定。图 5e 同样表明在退火过程中, 并没有从 OFSG 到 OSG 层间的氟迁移。因此, 我们认为 OFSG 组成中有氟的存在可以改善膜内碳的稳定性。

实施例 25

根据实施例 22 中制备的 OSG 和 OFSG 膜, 在氮气和空气气氛, 425°C 条件下, 其热稳定性用重量损失来评价。对于 OFSG 和 OSG 膜的数据绘制在图 6a 和 6b 中。前者表明在氮气中重量损失为每小时 0.05%, 而在空气中重量损失为每小时 0.10%。对 OSG 的分析表明, 其在氮气中重量损失为 0.05%, 但当其在 425°C 下暴露于空气中, 重量损失瞬间达到 2%。

实施例 26

根据实施例 22 中制备的 OSG 和 OFSG 膜,其组成的热稳定性利用红外(IR)光谱法来评价。对于 OFSG 膜的沉积条件为: 等离子体能量 400W; 200mils 间距; 6torr 压力; 350°C 温度; 540sccm 三甲基硅烷; 90sccm 氧气; 250sccm 四氯化硅; 和 200 秒时间。对于 OSG 膜的沉积条件为: 等离子体能量 600W; 260mils 间距; 4torr 压力; 350°C 温度; 540sccm 三甲基硅烷; 90sccm 氧气; 和 72 秒时间。在热退火之前和之后 (4 个小时, 425°C, 空气气氛) 的 OFSG 和 OSG 的 IR 光谱值列于表 9 中。

表 9

退火前	OFSG	OSG
沉积速率 (nm/min)	270	800
厚度 (nm)	900	960
折射率 (nm)	1.421	1.432
电容 (pF)	28.3	26.7
介电常数	2.92	2.91
退火后		
厚度 (nm)	897	915
厚度变化 (%)	<0.01	-4.6
折射率	1.393	1.392
电容 (pF)	28.1	28.4
介电常数	2.88	2.98

如表 9 中数据表明, OFSG 膜在热退火后电容和介电常数均降低。相反, OSG 膜在热退火后电容和介电常数却增加。

对本发明已经作了详尽的阐述, 并且给出了一些具体实施例, 所属技术领域的技术人员非常清楚: 可对本发明进行各种变化和修改而不会脱离其本质和范围。

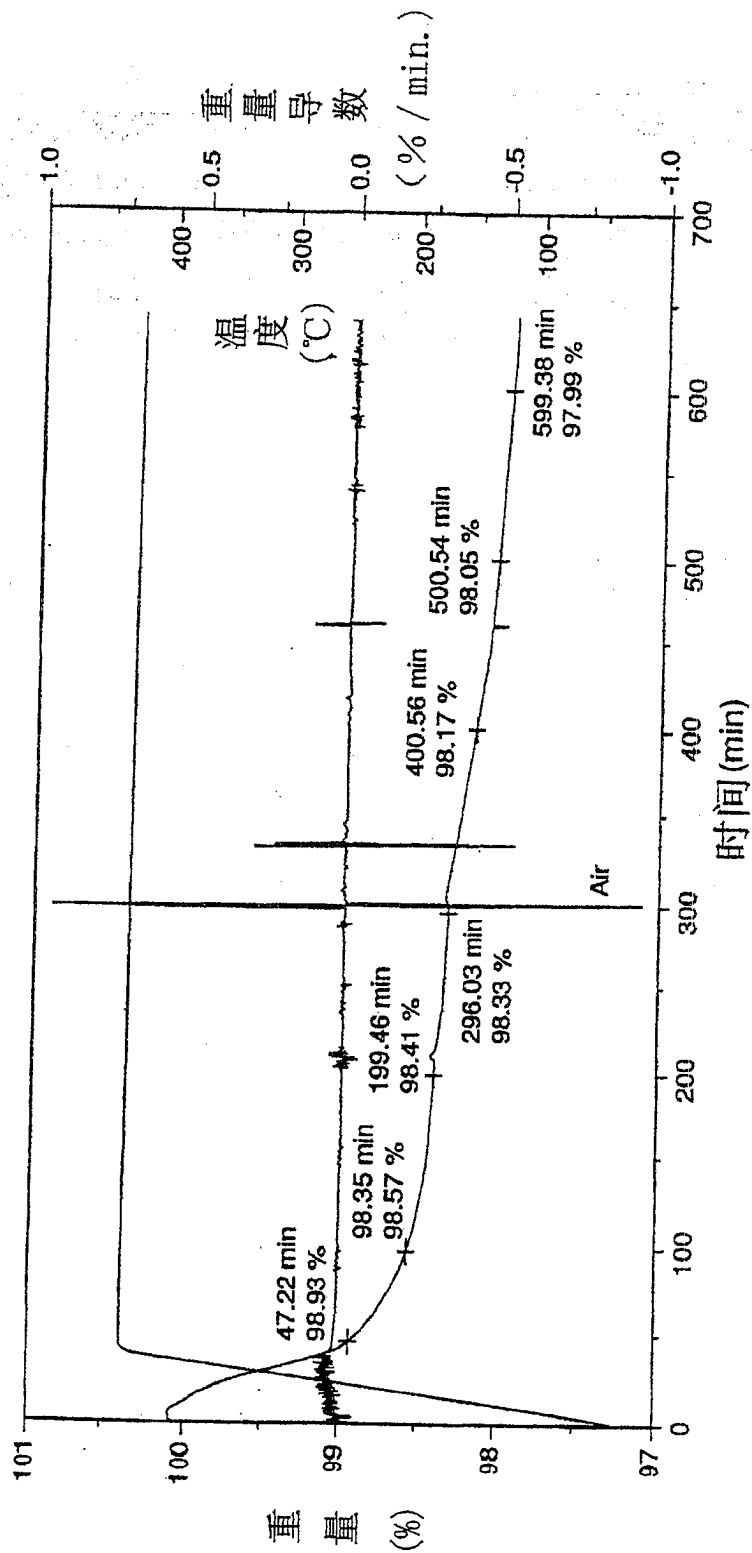


图 1a

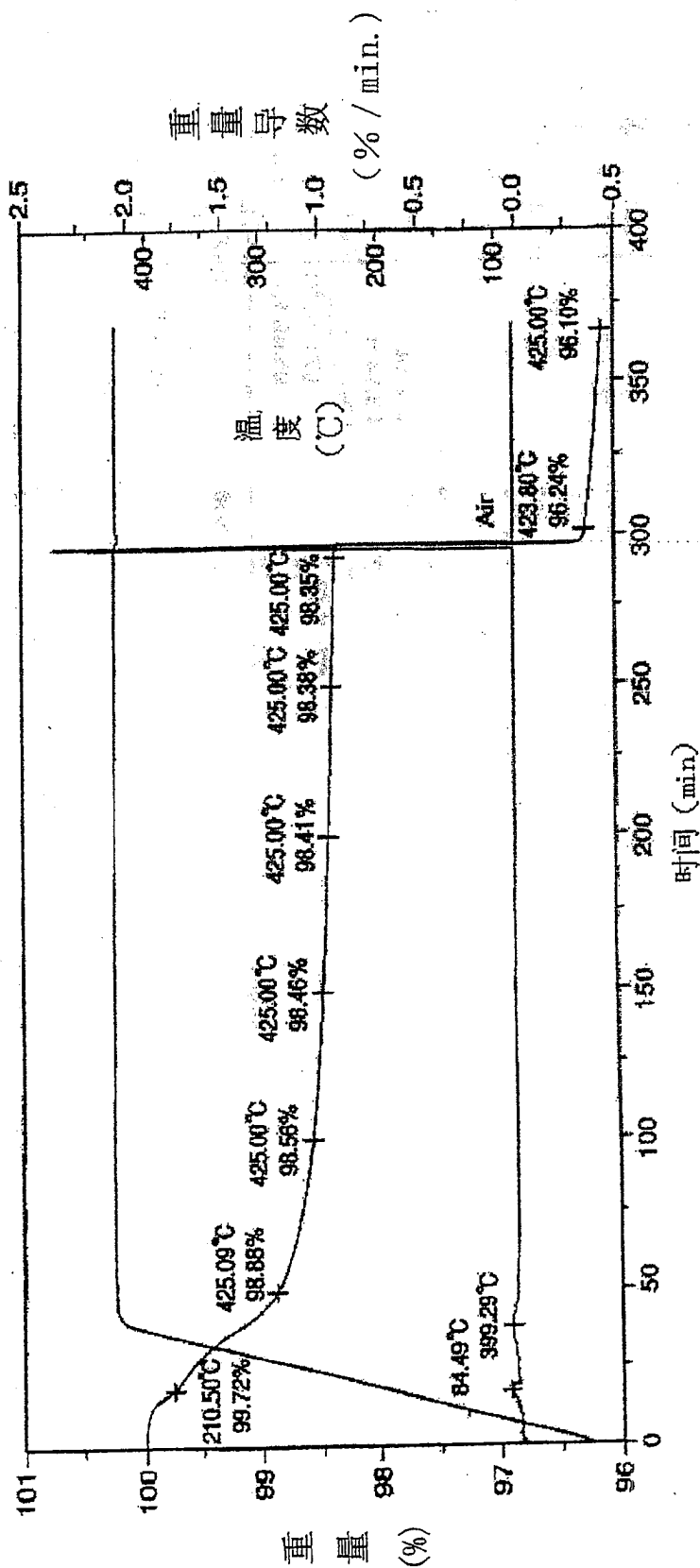


图1b

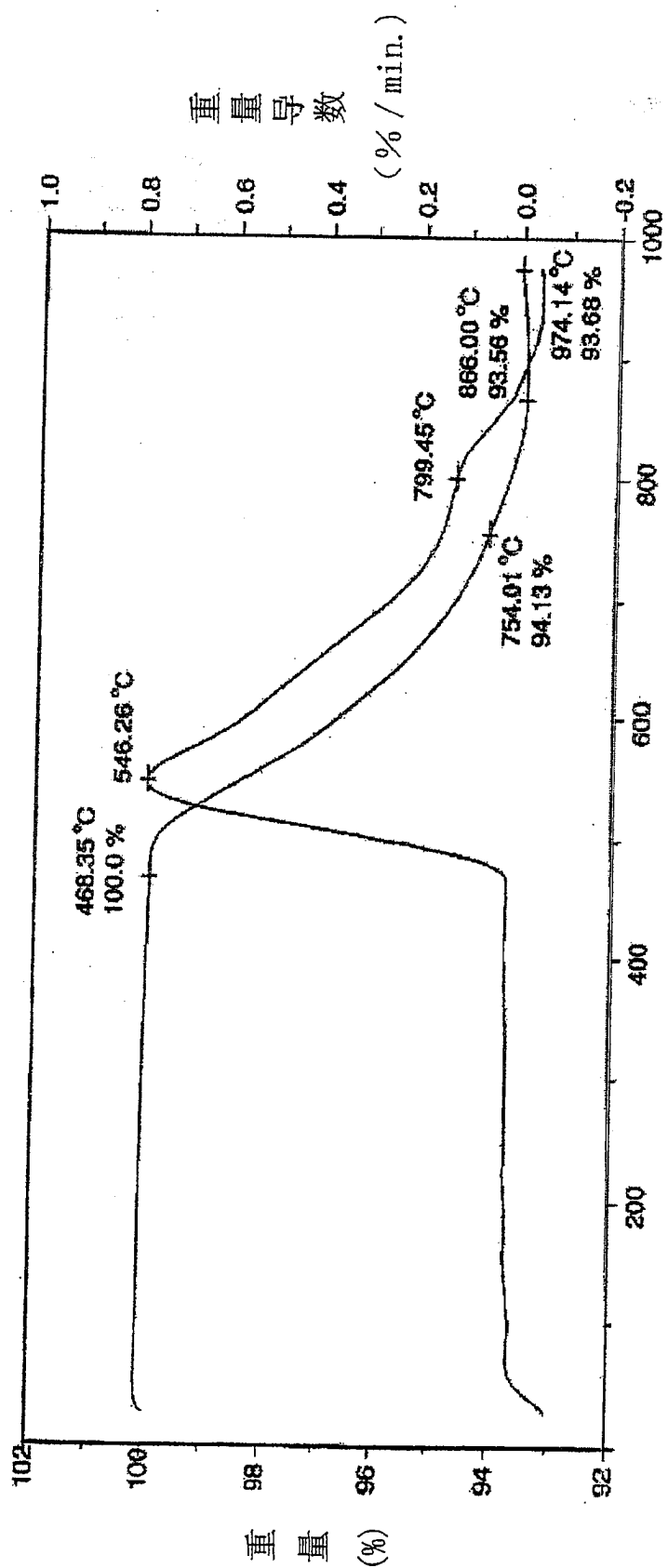
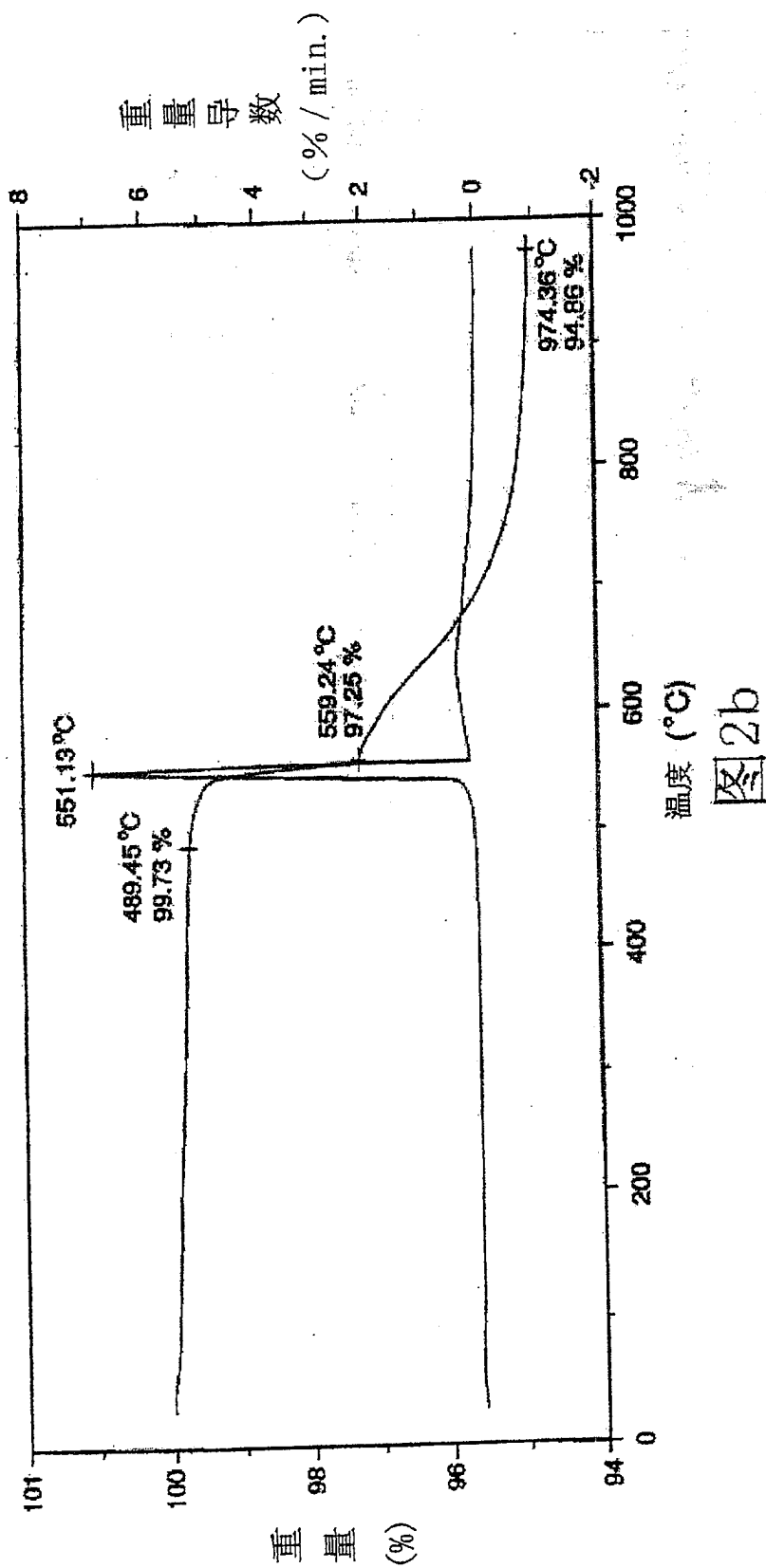


图2a



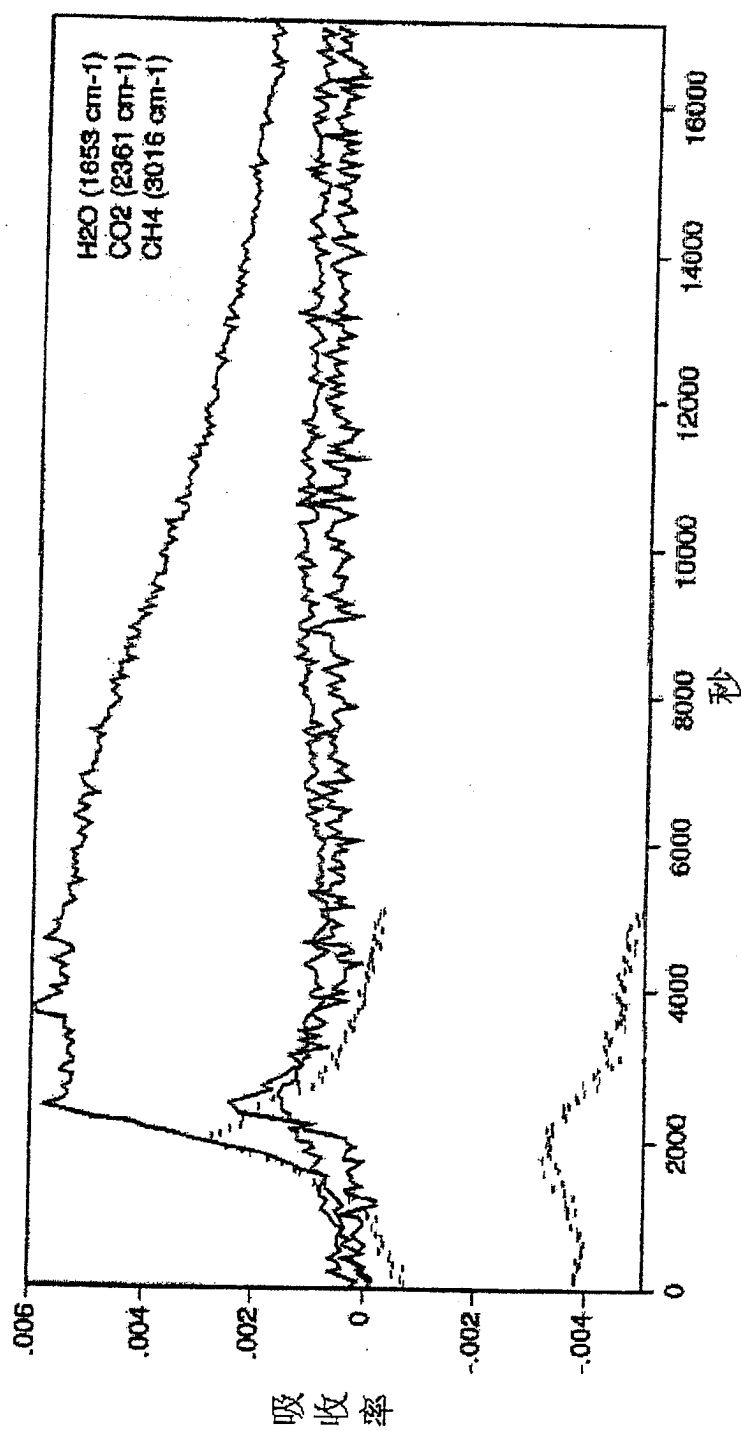


图 3

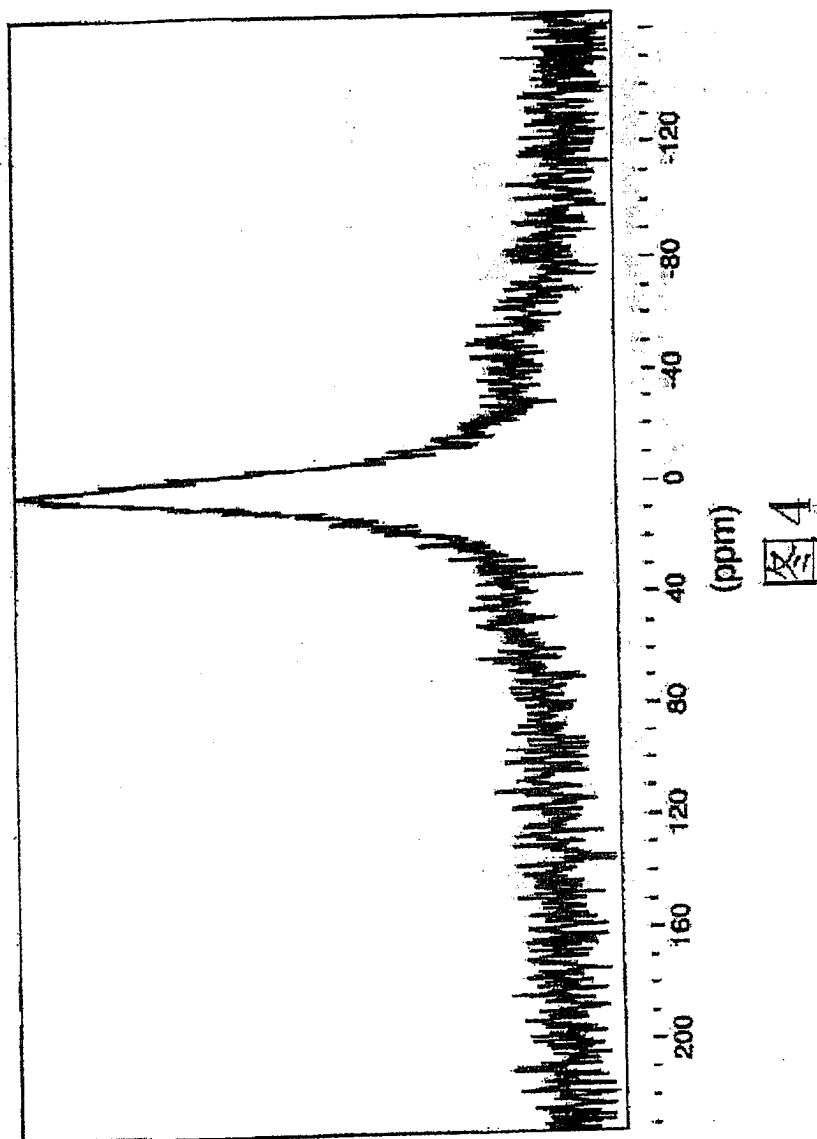


图 4

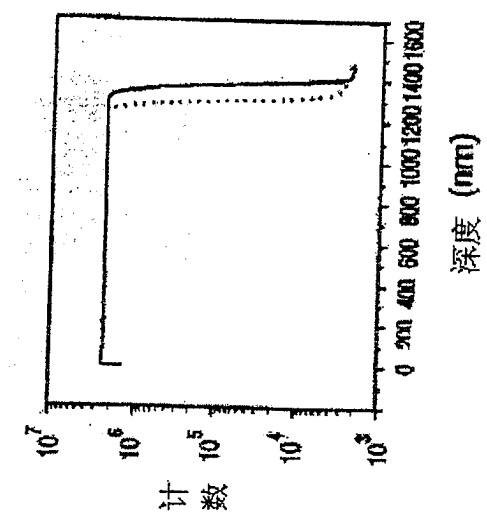


图 5a

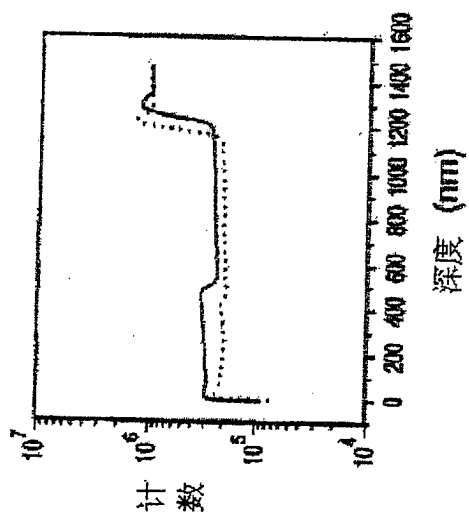


图 5b

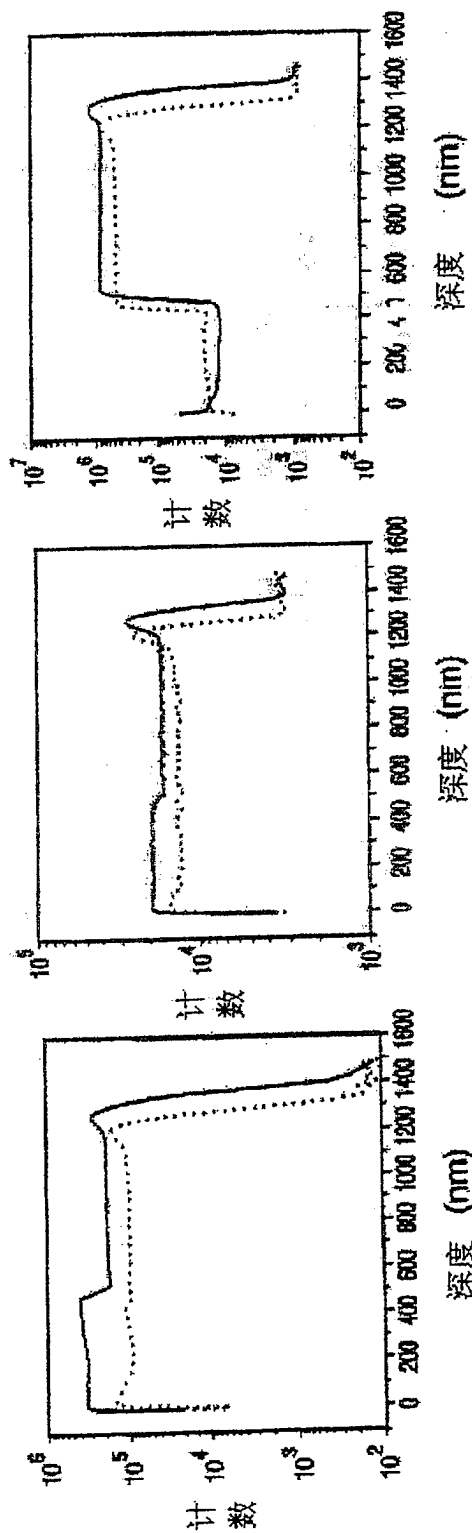


图5c

图5d

图5e

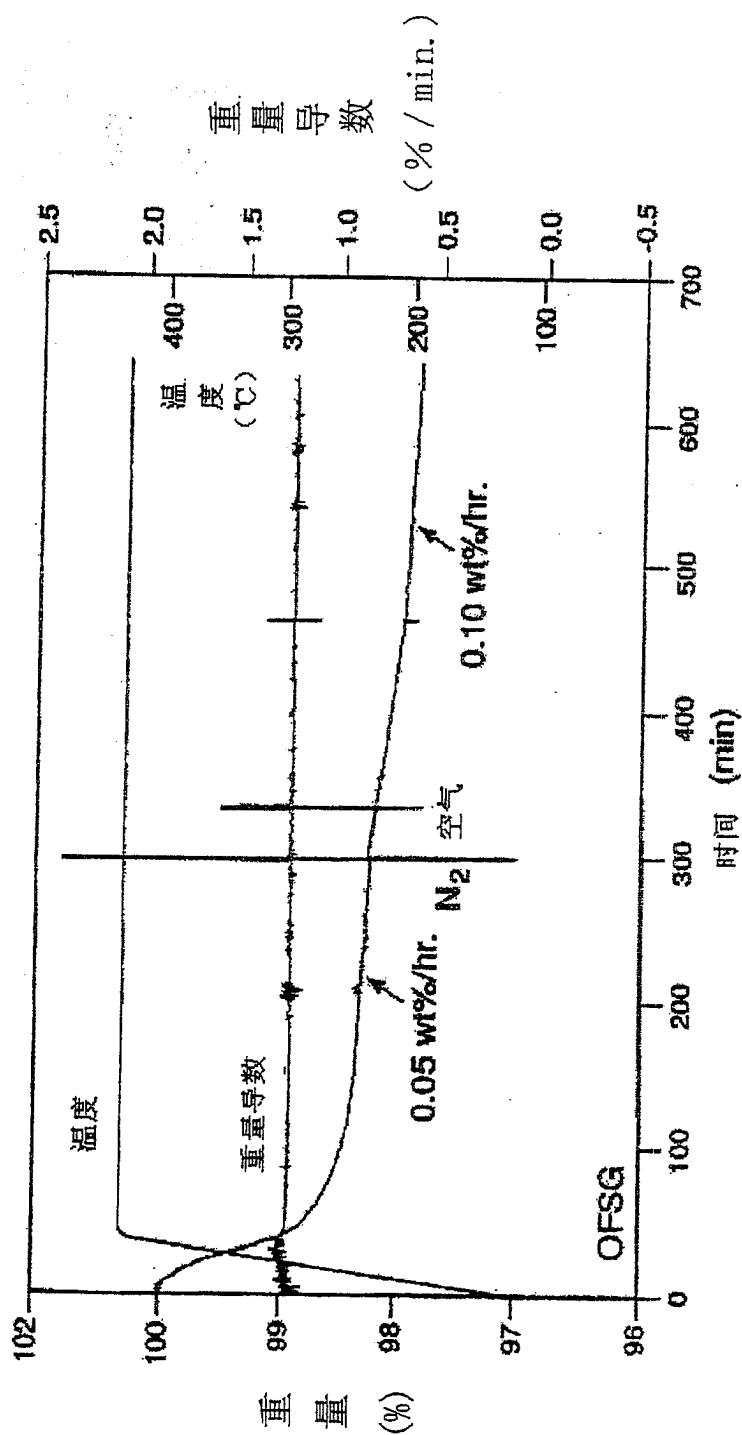


图 6a

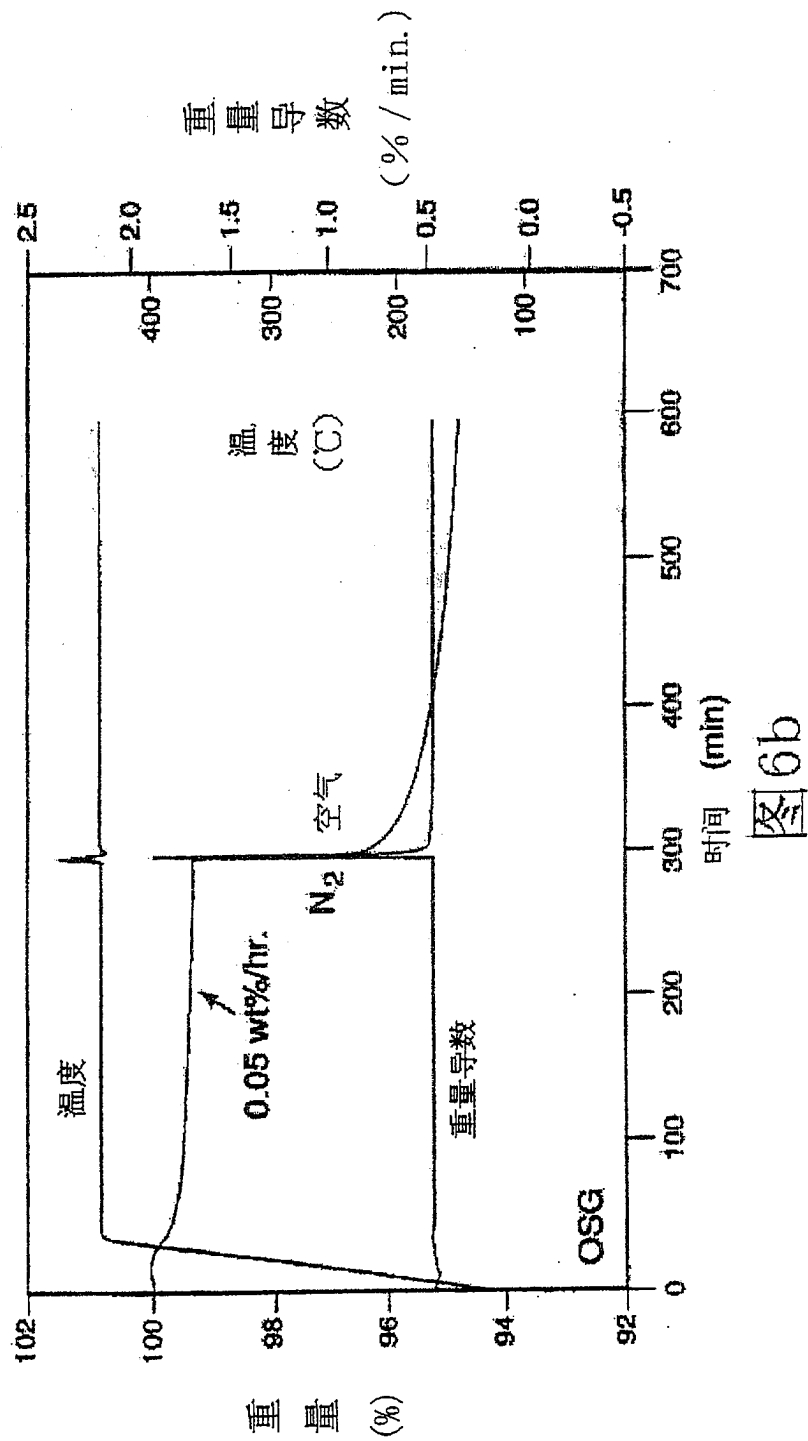


图6b